

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **63-166797**

(43)Date of publication of application : **09.07.1988**

(51)Int.Cl.

C30B 29/04

(21)Application number : **61-309172**

(71)Applicant : **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**

(22)Date of filing : **27.12.1986**

(72)Inventor : **TOBIOKA MASAOKI
IKEGAYA AKIHIKO**

(54) SYNTHESIS OF DIAMOND

(57)Abstract:

PURPOSE: To keep a heating element at a high temperature and improve quality of diamond, by preheating a mixed gas of hydrogen and a hydrocarbon with a heating element consisting of an alloy containing Ta as a principal component and Zr and/or Hf in a chemical vapor deposition method.

CONSTITUTION: A heating element is formed from an alloy consisting of 60W99wt.% Ta and the remainder of Zr and/or Hf. A mixed gas of a hydrocarbon and hydrogen is preheated with the heating element. The heated mixed gas is then introduced into the surface of a substrate to deposit diamond on the substrate by thermal decomposition of the hydrocarbon.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-166797

⑬ Int. Cl.⁴
C 30 B 29/04識別記号 庁内整理番号
8518-4G

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ダイヤモンド合成法

⑯ 特 願 昭61-309172

⑰ 出 願 昭61(1986)12月27日

⑱ 発 明 者 飛 岡 正 明 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会
社伊丹製作所内
⑱ 発 明 者 池 ヶ 谷 明 彦 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会
社伊丹製作所内
⑲ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地
⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1 発明の名称

ダイヤモンド合成法

2 特許請求の範囲

- (1) 炭化水素と水素との混合ガスを加熱された発熱体により予備加熱した後、該加熱混合ガスを加熱された基板表面に導入して、炭化水素の熱分解によりダイヤモンドを析出させる方法において、発熱体が Ta と Zr 及び / 又は Hf との合金からなり、かつ Ta が該合金の総量中重量比で 60% 以上 99% 以下であることを特徴とするダイヤモンド合成法。
- (2) 発熱体が 1800℃ 以上 2500℃ 以下に加熱されている特許請求の範囲第(1)項記載のダイヤモンド合成法。
- (3) 混合ガス中の炭化水素濃度が容量比で 1% 以上 10% 以下である特許請求の範囲第(1)項に記載のダイヤモンド合成法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

(1)

本発明は、気相より加熱した基板表面にダイヤモンドを析出させる方法であつて、超高压、高温を用いないダイヤモンド合成法に関するものである。

〔従来の技術〕

気相よりダイヤモンドを、ダイヤモンド以外の材料からなる基板の表面に析出させる方法については、マイクロ波プラズマ CVD 法(特公昭 59-27754 号公報)、高周波プラズマ CVD 法(特開昭 58-135117 号公報)等の数多くの方法が知られているが、工業的方法としては、量産性に優れ、設備費用も安価な熱 CVD 法(特公昭 59-27753 号公報)が一般的である。

特公昭 59-27753 号公報に記載の発明は、炭化水素と水素との混合ガスを、1000℃ 以上に加熱した熱電子放射材によつて予熱して、これを 500~1300℃ に加熱した基板表面に導入して炭化水素を熱分解することによつて、該基板表面にダイヤモンドを析出させる

(2)

ダイヤモンド合成法である。この際の熱電子放射材としては、W又はTaを添加したWが挙げられており、この種方法の改良に係わる特開昭61-117289号公報においては、混合ガスの予熱を行う発熱体にTaを用いることが提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ところで、従来のこの種のダイヤモンド合成法において、混合ガスを予熱する発熱体は、一般には2000℃以上という超高温に曝されている。そこでこの発熱体としてはできるだけ融点の高い物質が好ましい。又、雰囲気が炭化水素と水素との混合ガス雰囲気であるため、該発熱体は速やかに炭化してしまふ。例えば、元素中、最も融点が高いものはWであるがWからなる発熱体の場合にはダイヤモンドを合成中にWCに変換される。WCの融点は約2600℃とWより大幅に低下し、発熱体の温度に近いために、該発熱体をこれ以上の高温に加熱すると発熱体自身に変形してしまい、発熱体と基板との距離

(3)

いることで、熱CVD法によるダイヤモンド合成法を改良せんと意図してなされたものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは鋭意研究の結果、熱CVD法によるダイヤモンド合成において、炭化水素と水素との混合ガスを予熱する発熱体として、TaとZr及び／又はHfの合金からなるものを用いれば、従来のWやTaからなるものより高温に耐えることができるに加え、より高温に加熱できることで基板へのダイヤモンド以外の炭素析出が抑えられて、ダイヤモンド合成が非常に良好にできることを見出した。

すなわち、本発明は

- (1) 炭化水素と水素との混合ガスを加熱された発熱体により予備加熱した後、該加熱混合ガスを加熱された基板表面に導入して、炭化水素の熱分解によりダイヤモンドを析出させる方法において、発熱体がTaとZr及び／又はHfとの合金からなり、かつTaが該合金の総量中重量比で60%以上99%以下である

(5)

を一定に保つことが極めて困難であつた。

これに対し、前記のように特開昭61-117281号公報ではTaを発熱体として用いることが提案されている。Taそのものの融点はWよりも低いもののTaの炭化物、すなわちTaCの融点は3780℃と、WCよりも約1000℃以上高い。したがって、この方法では発熱体を2400℃程度まで加熱することが可能となり、これにより炭化水素と水素との混合ガスを十分に予熱し得ることから、該混合ガス中の炭化水素濃度を大きくしても、基板上にダイヤモンド以外の炭素の析出を抑えて、ダイヤモンドを合成することに成功している。

しかしながら、このようなTaの発熱体であっても、2400℃という高温に加熱して長時間のダイヤモンド被覆を行うと、やはり発熱体に変形し、その寿命が工業的に満足できるものではないという問題があつた。

本発明はこのような現状に鑑みて、従来のWやTaよりさらに高温に保持できる発熱体を用

(4)

ことを特徴とするダイヤモンド合成法、

- ~~(2) 発熱体が1000℃以上2500℃以下に加熱されている特許請求の範囲第(1)項記載のダイヤモンド合成法、~~
 - ~~(3) 混合ガス中の炭化水素濃度が容量比で0.1%以上1.0%以下である特許請求の範囲第(1)項に記載のダイヤモンド合成法~~
- である。

本発明においては該発熱体が1800℃以上2500℃以下に加熱されており、混合ガス中の炭化水素濃度が容量比で0.1%以上1.0%以下であることが特に好ましい。

前述のように、熱CVD法によるダイヤモンドの合成において、炭化水素と水素とからなる混合ガスを予熱する発熱体としては、できるだけ融点の高い物質であることが好ましい。

本発明者らは従来のTaCよりも高い融点を持つ物質を求めて種々検討の結果、TaとZr又はTaとHfの複炭化物がいずれもTaCより高い融点を持つことに注目した。すなわち、TaC/ZrC

(6)

系では ZrC が 20 mol% のところで約 4200 °K、TaC/HfC 系でも HfC が 20 mol% のところで約 4210 °K と、TaC と比較して約 40 °K 高い融点を持つことである。

しかしながら、わずかに 50 °K の融点温度差では、実際のダイヤモンド合成における発熱体の寿命には大きく影響はないであろうとの予想の下に実験してみたのである。その結果、発熱体の温度が 2500 °C を越えてしまうと、たしかに Ta 発熱体の寿命と差がなかったが、温度 2500 °C 以下では、意外にも、この 50 °K という僅かな温度差が大きく影響して、発熱体の寿命が長くなることが判明したのである。

したがって本発明では、Ta と Zr 及び/又は Hf の合金からなる発熱体を 2500 °C 以下、1800 °C 以上の温度に加熱しておき、これにより炭化水素と水素との混合ガスを予備加熱する。発熱体の温度が 1800 °C 未満では、ダイヤモンド以外の炭素の析出が著るしく好ましくない。

(7)

温度としては、700 ~ 1300 °C の範囲が好ましい。700 °C 未満ではダイヤモンドの合成が認められず、一方 1300 °C を越えては、ダイヤモンド以外の炭素の析出が多すぎ好ましくない。

なお、本発明に用いる基材としては、例えば単結晶 Si ウエハー、金属 Mo 板、超硬合金等のように 700 °C 以上の処理温度に耐え得る材料であれば任意に選択してよい。

本発明の具体的方法については、以下の実施例にて詳細に説明する。

〔実施例〕

実施例 1

石英製反応容器内に Ta-20 mol% Zr 製の直径 ϕ 1 mm のワイヤを用いて作成した発熱体を設け、基板として超硬合金〔住友電工(株)製、材質 H1、型番 8PQ421、ISO K-10 グレード、WC-55 重量% Co〕を該発熱体の直下に 10 mm 離して設置した。該反応容器内を真空に排気した後、容器内に H₂ と CH₄ との混合

(9)

本発明に用いる発熱体は Ta と Zr 及び/又は Hf と合金からなり、Ta への Zr 及び/又は Hf の添加量としては、合金総重量の 1 ~ 40 % の範囲にあることが好ましい。1 重量% 未満では効果が認められず、40 重量% を越えるとその複炭化物の融点が、TaC のそれを下廻つてしまうからである。

本発明においては発熱体の材料と温度条件以外は、一般的な熱 CVD 法によるダイヤモンド合成の方法に従えばよい。例えば次のような条件が挙げられる。

炭化水素としては、例えば CH₄、C₂H₆、C₃H₈、C₂H₂ 等種々の炭化水素を使用し得る。又、炭化水素と水素との混合ガス中の炭化水素濃度としては、 ϕ 1 容量% ~ 10 容量% の範囲が好ましい。 ϕ 1 容量% 未満ではダイヤモンドの合成速度が十分ではなく、又、10 容量% を越えるとダイヤモンド以外の炭素の析出が多すぎ好ましくない。

その表面にダイヤモンドを析出させる基板の

(8)

ガス (CH₄ 濃度 2 容量%) を 150 Torr で導入した。その後発熱体に通電して、発熱体を 2400 °C まで加熱した。その際、基板の発熱体に面している表面の温度は 1050 °C であつた。この状態で 1 時間被覆を行つたところ、基板表面には粒度約 5 μ のダイヤモンド膜が、膜厚約 10 μ でコーティングされていた。この被覆膜の同定は X 線回折及びラマン分光によつた。

以上と同条件の同一プロセスを 100 回繰り返したが、発熱体にはいささかの変形も見られなかった。

比較のために同条件で Ta 発熱体を用いて同一プロセスを繰り返したところ、26 回目で Ta 発熱体に変形してしまい、基板表面温度は 1150 °C に上昇して、寿命となつてしまつた。

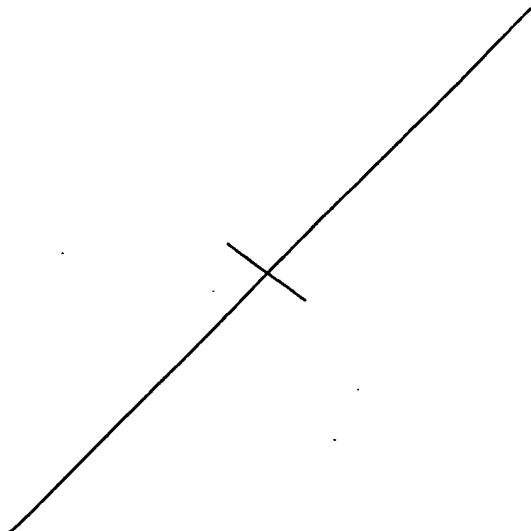
また W 発熱体を用いて行つてみたところ、W 発熱体では 2200 °C 以上の加熱ができず、その他条件を同一にしてダイヤモンドを合成したところ、X 線回折ではダイヤモンドしか同定されなかったが、ラマン分光の結果グラフアイト

(10)

によるスペクトルが観察された。

実施例 2

表 1 に示すような種々の材質の発熱体 A ~ H を用いて、その他の条件は実施例 1 と同一にしてダイヤモンドの被覆を行つた。このときの発熱体の寿命を表 1 に合せて示す。



00

〔発明の効果〕

本発明は、いわゆる熱 C V D 法によるダイヤモンド合成において、水素と炭化水素との混合ガスを予熱する発熱体として、Ta と Zr 及び / 又は Hf の合金からなる発熱体を採用することにより、従来法よりも発熱体の温度を高温に保つことが可能となり、その結果、従来法に比べダイヤモンド以外の炭素の析出を抑えて高品質なダイヤモンドを被覆することが可能になり、かつ発熱体は工業的に満足できる寿命を持つという、非常に大きな効果を奏するものである。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一
代理人 安 西 篤 夫

03

表 1

	発熱体組成 mol%	Zr, Hfの重量%	寿 命	比 較 例
A	Ta-01mol%Zr	0.05重量%Zr	26回で寿命	本 発 明
B	Ta-2	1	48回	比 較 例
C	Ta-10	5	78回	本 発 明
D	Ta-20	10	100回以上	比 較 例
E	Ta-30	20	89回で寿命	本 発 明
F	Ta-60	45	21回	比 較 例
G	Ta-5	5	92回	本 発 明
H	Ta-5%Zr-5%Zr	5%Zr-2.5%Zr	94回	比 較 例

03